

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-343440

(43)公開日 平成11年(1999)12月14日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 9 D 11/00

C 0 9 D 11/00

B 4 1 J 2/01

B 4 1 M 5/00

E

B 4 1 M 5/00

B 4 1 J 3/04

1 0 1 Y

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 12 頁)

(21)出願番号 特願平11-113484

(22)出願日 平成11年(1999)4月21日

(31)優先権主張番号 0 6 4, 6 4 3

(32)優先日 1998年4月22日

(33)優先権主張国 米国 (U S)

(71)出願人 398038580

ヒューレット・パカード・カンパニー

HEWLETT-PACKARD COM
PANY

アメリカ合衆国カリフォルニア州パロアル
ト ハノーバー・ストリート 3000

(72)発明者 ゼイング・マ

アメリカ合衆国カリフォルニア州 サン・
ディエゴ アシエレイ・ブレース11980

(72)発明者 ケシャバ・エイ・ブラサド

アメリカ合衆国カリフォルニア州 サン・
マルコス アベニダ・アラナ1377

(74)代理人 弁理士 上野 英夫

(54)【発明の名称】 印刷液体セットとインクジェットインクセット

(57)【要約】 (修正有)

【課題】同色及び異色間のにじみのない、耐光性、退色
性等のインク品質を向上させる印刷液体セット。

【解決手段】本発明は、水性ベヒクルとそれぞれ少なく
とも1つの第1着色剤と第1アニオン性ポリマーとを含
む第1アニオン性印刷液体と、水性ベヒクルとそれぞれ
少なくとも1つの第2着色剤と第2アニオン性ポリマー
と、第1ポリマーのp K aの値かそれ以下のp K aを有
する酸添加剤とを含む第2アニオン性印刷液体と、水性
ベヒクルとそれぞれ少なくとも1つの第3着色剤と第3
のカチオン性ポリマーとを含み、約2～5の範囲のp H
を有する第3カチオン性印刷液体と、水性ベヒクルと少
なくとも1つの第4アニオン染料と沈殿剤とを含む第4
アニオン性印刷液体からなる。

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】水性ベヒクルと少なくとも1つの第1の着色剤と少なくとも1つの第1のアニオン性ポリマーを含有する第1のアニオン性インクを含む第1のインクジェットカートリッジと、水性ベヒクルと少なくとも1つの第2の着色剤と少なくとも1つの第2のアニオン性ポリマーと前記第2のアニオン性インクの少なくとも一つの前記第2のポリマーのpKaの値及びそれ以下のpKaをもつ酸添加剤とを含有する第2のアニオン性インクを含む第2のインクジェットカートリッジと、水性ベヒクルと少なくとも1つの第3の着色剤と少なくとも1つの第3のカチオン性ポリマーを含有し、さらに、約2～約5の範囲のpHを有する第3のカチオン性インクを含む第3のインクジェットカートリッジと、水性ベヒクルと少なくとも1つの第4のアニオン性染料と沈殿剤とを含有する第4のアニオン性インクを含む第4のインクジェットカートリッジとから構成されることを特徴とする印刷液体セット。

【請求項2】水性ベヒクルと少なくとも1つの第1の着色剤と少なくとも1つの第1のアニオン性ポリマーを含有する第1のアニオン性インクと、水性ベヒクルと少なくとも1つの第2の着色剤と少なくとも1つの第2のアニオン性ポリマーと前記第2のアニオン性インクの少なくとも一つの前記第2のポリマーのpKaの値及びそれ未満のpKaをもつ酸添加剤とを含有する第2のアニオン性インクと、水性ベヒクルと少なくとも1つの第3の着色剤と少なくとも1つの第3のカチオン性ポリマーを含有し、さらに、約2～約5の範囲のpHを有する第3のカチオン性インクと、水性ベヒクルと少なくとも1つの第4のアニオン性染料と沈殿剤とを含有する第4のアニオン性インクとから成るインクジェットインクセットを含むことを特徴とするインクジェットインクセット。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、プリント（印刷）液体に関し、特に、インクジェットプリンティング用としてブリード（にじみ）制御が改善されたインクに関するものである。

【0002】

【従来の技術】印刷液体は、彩色、グラビア及びプレス印刷、液体トナーを使うゼログラフィー印刷及びインクジェットプリントのような、多くの用途に用いられている。印刷液体は、典型的には、液体媒体又はベヒクル中に着色剤を含有するものである。例としては、ペイント、液体トナー及びインクがある。ベヒクルは、有機をベースとしたもの（溶媒ベース）又は水をベースとしたもの（水性ベース）であってよい。着色剤は、染料又は顔料であってよい。印刷液体は、さらに、特定の用途に基づいてその他の付加的成分を含んでもよい。

【0003】

【従来の技術】インクジェットプリンティングは、インク液滴を紙、透明フィルム又は繊維等のプリント媒体上に被着させる非衝撃プリントプロセスである。本来、インクジェットプリンティングは、マイクロプロセッサによって生成される電気信号にตอบสนองしてプリント媒体上にインク液滴を噴射（発射、ejection）させることを伴うものである。

【0004】インクジェットプリンティングにおいてインク液滴の噴射を達成するための現在利用できる基本的な方法は、熱式（サーマル）と圧電（ピエゾ）式の2方式がある。サーマルインクジェットプリントでは、液滴噴射のエネルギーは電氣的に加熱される抵抗素子によって生成されるものであって、これは、マイクロプロセッサからの電気信号にตอบสนองして急速に熱くなって蒸気バブルを作り出し、結果的に、抵抗素子に連結されたノズルを通してインクを排出するものである。圧電式インクジェットプリントでは、これもマイクロプロセッサによって生成される電気信号にตอบสนองした圧電結晶の振動によってインク液滴が噴射される。特定順序でのインク液滴の噴射によって、プリント媒体上に、英数字、塗りつぶし及びその他のパターンが形成される。

【0005】インクジェットプリンタは、比較的ノイズの無い動作と共に、低コスト、高品質プリントをもたらすものである。上述のように、インクジェットプリンタは、他方式のプリンタに代わるポピュラーな代替品となった。しかし、大部分はインクジェットインクの乾燥時間が比較的遅いため、また、プリンタ固有のブリード制御アルゴリズムに由来するプリンタの減速のため、インクジェットプリンタは、現在のところ、レーザプリンタによって得られるスループット（処理能力）の水準に対抗することができない。特にブリード制御に関しては、紙サブストレート上に様々な色でのプリント時、インクジェットインク間で互いににじみ込む傾向がある。ブリードは、複数の色が、紙サブストレートの表面上だけでなく、そのサブストレート自体の内部でも両方混ざり合う時に起こる。この問題に答えて、インクジェットプリンタは、通常、透明で且つ1つの色から他へ侵入することのない境界をカラー間に設けることを意図したブリード制御アルゴリズムを採用している。しかし、これはプリンタを減速させてしまう。インクジェットプリンタで得られるスループットの水準を上げるためには、インクジェットインクの乾燥時間を、好ましくは、ブリード制御にも影響を及ぼす方法で、改善しなければならない。

【0006】ブラック対カラー及びカラー対カラーのにじみ問題に対する種々の解決策が提供されてきた。その幾つかの解決策は、インク環境を変えてブリードを減らす方法に関するものである。例えば、特別に作製される成分の紙と共に、加熱したプラテン及びその他の熱源を用いてブリードを減らしている。しかし、加熱プラテン

(3)

3
は、プリンタのコスト増加につながり、特に、特別の成分構成の紙は、「普通」紙より高価である。このように、インクジェットカラープリントにおいてブリードを減らすのに外部の設備を使うことは、一般に、コスト効率的ではない。ブリードを減らすために通常使われるその他の方法は、透明で且つ1つの色から他へ侵入することのない境界をカラー間に設けるインクジェットプリンタのブリード制御アルゴリズムの使用に関連している。しかし、このようなアルゴリズムは、プリンタを減速させる。

【0007】ブリード問題に関して提案されたその他の解決策には、インクジェットインクの組成を変更することが含まれる。例えば、界面活性剤類を効果的に用いて、染料ベースのインク組成でのブリードを軽減している。例えば、それら全てが本願出願人が譲受人となっている、米国特許第5,106,416号(「Bleed Alleviation Using Zwitterionic Surfactants and Cationic Dyes」)、米国特許第5,116,409号(「Bleed Alleviation in Ink-Jet Inks」)及び米国特許第5,133,803号(「High Molecular Weight Coll
oids Which Control Bleed」)参照。しかし、界面活性剤類は、紙の中へのインクの浸透率を高め、これがまた、エッジ精鋭度(edge acuity)の低下を来すことがある。さらに、界面活性剤含有インクの添加は、プリントヘッドのノズル板上で液たまりを引き起こし、液滴噴射特性を低下させる。染料ベースのインク組成に特有のその他の解決手段は、本願出願人が譲受人となっている、米国特許第5,198,023号(「Cationic Dyes with Added Multi-Valent Cations to Reduce Bleed in Thermal Ink-Jet Inks」)及び米国特許第5,181,045号(「Bleed Alleviation Using pH Sensitive Dyes」)に見られる。

【0008】本願出願人が譲受人となっている米国特許第5,565,022号(「Fast Drying, Bleed-Free Ink-Jet Ink Compositions」)は、染料が水溶性又は水不溶性(即ち、溶媒-可溶性染料)の何れかであるところの染料ベースインク組成のブリード制御を対象としている。より詳細には、インクのブリード制御は、染料の性質に依存して、水又は溶媒のどちらかに染料を溶解することにより達成される。インクは、水、水不溶性有機化合物及び両親媒性物質の等方性溶液であるマイクロエマルジョンの形をしていて、水不溶性化合物を水に可溶化するに足りる十分な両親媒性物質が含まれている。

【0009】本願出願人が譲受人となっている米国特許第5,531,816号(「Bleed-Alleviated, Waterfast, Pigment-Based Ink-Jet Ink Compositions」)及び米国特許第5,713,989号(「Bleed Alleviated Aqueous Pigment Dispersion-Based Ink-Jet Ink Compositions」)は、それぞれ、溶媒分散型顔料ベース及び水性顔料ベースのインクジェットインク組成物のブリー

4
ード制御を扱っている。より詳細には、インクに対するブリード制御は、顔料を分散させ且つそれをマイクロエマルジョンの形で溶液に保持することによって達成される。しかし、再度、ブリードに対するこれらの解決手段は、染料ベースのインクには向けられず、むしろ分散された顔料ベースのインクに特定の向けられている。

【0010】さらに、適切なインクジェットインクは、その他の性能属性のことも配慮しておかなければならない。耐久性のあるプリントサンプルを得るためには、インクは、プリント媒体上にプリントされた際は耐光性(light fast)イメージを生成できなければならない。典型的には、耐光性は、ブラックインクについては、顔料ベースのインクを用いることにより達成されてきた。しかし、例えば、マゼンタ、黄色及びシアンのような、カラーインクは、着色剤として、典型的に、染料を使用しており、従って、耐光性の低いイメージとなる。別の問題は、幾つかのカラー間でブリード制御が達成されているとはいえ、選択的ブリード制御であるということである。ブラック、マゼンタ、黄色及びシアンの主要4色間の可能な全ての組合せの間では達成されていない。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】従って、プリントの信頼性を犠牲にすることなく耐光性を最大に高めながら、インク品質の改善、特に、にじみの軽減、エッジ尖鋭度の改善、均一な塗りつぶし及び色の品質の改善を実現できるインクジェットプリントインクの必要性は存在している。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明により、プリントの信頼性を犠牲にすることなく耐光性を最大に高めながら、インク品質の改善、特に、ブリード(にじみ)の軽減、エッジ精鋭度の改善、均一な塗りつぶし及び色質を改善した1セットの印刷液体が開示される。その印刷液体のセットは、少なくとも4種の個別の液体を包含し、各液体は、それらの間のブリードを軽減するため他と相互作用することができるものである。

【0013】印刷液体のセットは以下のものからなる。

1) 水性ベヒクルと、少なくとも1つの第1の着色剤と、少なくとも1つの第1のアニオン性ポリマーとを含む第1のアニオン性印刷液体。2) 水性ベヒクルと、少なくとも1つの第2の着色剤と、少なくとも1つの第2のアニオン性ポリマーと、さらに、第1印刷液体の少なくとも第1ポリマーのpKaの値かそれ以下のpKaを有する酸添加剤とを含む第2のアニオン性印刷液体。3) 水性ベヒクルと、少なくとも1つの第3の着色剤と、少なくとも1つの第3のカチオン性ポリマーとを含み、且つ約2から約5の範囲のpHを有する第3のカチオン性印刷液体。4) 水性ベヒクルと、少なくとも1つの第4のアニオン染料と、沈殿剤とを含む第4のアニオン性印刷液体。

(4)

5

【0014】好ましい実施例では、印刷液体のセットは、特に、インクジェットプリント用インクに適しており、この場合、該インクセットは、優れたテキスト品質、ブリード（にじみ）軽減及び信頼性のあるインクジェットプリントカートリッジ性能を実現できるものである。

【0015】インクに顔料類を用いることにより、プリント生成物に優れた耐光性を与えることができる。インクセットのインク間の相互作用スキームにより、高いインク品質、ブリード（にじみ）の制御、より鮮明なラインエッジ精鋭度、均一な塗りつぶし及び優れた色質を有するプリントの生成が可能となる。さらに、本願発明によって調製されたインクは、媒体（例えば、コート紙、未コート紙、フィルム）に依存することなく、信頼のおけるプリント性能を示すものである。

【0016】

【実施例】本発明に係る印刷液体のセットは、ペイント、グラビア及びプレス印刷液体トナーを使うゼログラフィックプリンティング及びインクジェットプリンティング等の、多くの用途に適している。以下に、特に、インクジェットプリント分野での適用例に基づいて本発明を説明する。

【0017】本願発明のインクセットは、少なくとも4つのインクを包含し、前記それぞれのインクはある種のイオン特性を有している。前記各インクは、水性ベヒクルと少なくとも1つの着色剤であって、その電荷特性が残りのインク成分と相容性であれば、顔料でも染料でも、あるいはそれらの組合せであってもよい着色剤と、そのインクと同じイオン特性を有するイオン性ポリマーとを含有する。顔料あるいは染料をベースとしたカチオン性及びアニオン性水性インクジェットインクの全ての組合せは適切であると考えられる。ポリマーは、顔料含有（pigmented）インク用の分散剤の形で存在するか又は着色剤と依存することなく、インクに添加してもよい。既に言及したように、ポリマーは、インクと同一のイオン性であり、即ち、カチオン性インクにはカチオン性ポリマー及びアニオン性インクにはアニオン性ポリマーとなる。本願発明のインクは、プリント媒体上に被着されると相互に相互作用するよう設計されている。

【0018】インク組成物の「イオン性（ionic character）」を指す時、そのインク組成物そのものは荷電（charged）されておらず、それらは中性であることは、当該分野では周知のことである。従って、用語「イオン性」は、インク組成物の主要機能成分が、それらのイオン形で帯びている電荷を指す。そのような成分は、典型的には、インクを中性にするため対イオンで中和される。カチオン性インクはカチオン成分を含みそしてアニオン性インクはアニオン成分を含むことは、当該分野で周知のことである。

【0019】本願発明で用いられる時、用語「顔料」

6

は、水性ベヒクルには不溶性であって、且つ分散染料を含む着色剤を指す。

【0020】本願明細書における濃度は、別途指示しない限り、全て、重量パーセントである。全成分の純度は、インクジェットインクとして通常の商業上利用されているものでよい。次に、インクとそれらの成分を以下に詳細に説明する。

【0021】本願発明のインクセットは以下のインクよりなる。

- 10 1) 水性ベヒクルと、少なくとも1つの第1の着色剤と、第1のアニオン性ポリマーを含む第1のアニオン性インク。
- 2) 水性ベヒクルと、少なくとも1つの第2の着色剤と、少なくとも1つの第2のアニオン性ポリマーと、第1インクの少なくとも第1ポリマーのpKa未満のpKaをもつポリマー添加剤（酸添加剤）を含む第2のアニオン性インク。
- 3) 水性ベヒクルと、少なくとも1つの第3の着色剤と、第3のカチオン性ポリマーとを含み、約2～約5の
- 20 範囲のpHである第3のアニオン性インク。
- 4) 水性ベヒクルと、少なくとも1つの第4の着色剤と、沈殿剤とを含む第4のアニオン性インク。

【0022】好ましくは、少なくとも1つの第1のアニオン性ポリマーは、少なくとも1つの中和カルボン酸基を有し；少なくとも1つの第2のアニオン性ポリマーは、少なくとも1つのスルホン酸塩又はホスホン酸塩の基を有する。

- 【0023】より好ましくは、本発明に係るインクは、次の特性を有するものである。第1のインクは、水性ベヒクルと、顔料と、そして少なくとも1つの中和カルボン酸基を有する高分子分散剤とを含有する。第2のインクは、水性ベヒクルと、顔料と、少なくとも1つのスルホン酸塩又はホスホン酸塩の基を有する高分子分散剤と、そして第1インクにおける着色剤の沈殿を十分起こさせる量の約3.5未満pKaを有するカルボン酸添加剤とを含有する。第3のインクは、水性ベヒクルと、顔料と、カチオン性高分子分散剤と、そして約2～約5、より好ましくは、約2.5～約4の範囲のpHを有する。第4のインクは、水性ベヒクルと、水ベースのアニオン染料と、沈殿剤と、そして、任意に、カルボン酸添加物とを含有する。任意選択のカルボン酸添加物は、約2.7～約7の範囲にインクのpHを設定するのに十分な量の約3.5未満のpKaを有する。好ましくは、カルボン酸添加物は、約2.7～約4の、そして最も好ましくは、約2.9～約3.5の範囲にインクのpHを設定するのに十分な量である。
- 40

【0024】当該インクは、インクジェットプリントの分野で周知の付加的成分をさらに含有していてもよい。上述の付加的成分には、殺生物剤、界面活性剤、共溶媒等がある。

50

(5)

7

【0025】本願発明の一実施例において、ブラック、マゼンタ及びシアンのインクが、第1から第4のインクに対応して作られる時、そのインク間には次に述べる関係が成立していてもよい。しかし、留意すべきは、本発明は、記述される関係で限定されるものではなく、特許請求の範囲に規定されるものである。カーボンブラック顔料を、第1インクの着色剤として使用する。第1インクのカーボンブラック顔料、ブラック(K)は、カルボキシル化高分子分散剤(アニオン性)によって安定化され且つそのインクは約8のpHを示す。第2インクのマゼンタ顔料、マゼンタ(M)は、スルホン化又はホスホン化高分子分散剤(アニオン性)によって安定化される。マゼンタインクは、カルボン酸添加剤を有し且つ約3のpHを示す。第3インクの黄色顔料、黄色(Y)は、カチオン性高分子分散剤によって安定化され、且つ同インクは、約3のpHを示す。第4インクのシアン着色剤、シアン(C)は、アニオン性水溶性染料である。シアンインクは、さらに、沈殿剤、ここでは、多価金属塩と、任意に、カルボン酸添加剤を含有。同インクは約3のpHを示す。

【0026】ブラックとマゼンタのインク間の反応は、2つのインク間のpHの差とマゼンタインクからの過剰の水素イオンによって生ずる。ブラックインクと黄色インクは、ブラックと黄色の顔料に対する分散剤間の反対電荷によって反応する。ブラックインクとシアンインクは、多価金属イオン(沈殿剤)により分散されたブラック顔料の沈殿に起因して反応する。さらに、第4のインク(例えば、シアン)が任意選択の酸を含有する場合、シアンとブラックのインク間のpHの差によって、ブラックインクにおける着色剤の沈殿がさらに増進される。

【0027】マゼンタと黄色のインク間の反応は、マゼンタと黄色の顔料に対する分散剤間の反対電荷によって引き起こされる。マゼンタとシアンインクは、分散されたマゼンタ顔料を沈殿させる多価金属イオン(沈殿剤)により反応する。

【0028】そして、最後に、黄色インクとシアンインクは、分散された黄色顔料とシアン染料の間の反対電荷によって反応する。

【0029】サブストレート

本発明を実施する際に選択してよいサブストレートは、プリントされる要素を生成する際に一般的に使用されるものは全て含む。インクジェットインクの用途には、セルロース及び非セルロース系のサブストレートを役立つよう使いよく、紙のような、セルロース系のサブストレートが望ましい。寸法決め(sized)の場合、サブストレートに適した寸法決定の程度は、TAPPI規格 T530 PM-83に記述されているような、Herculesサイズテスト(Hercules size test)、HSTで測定される時、1秒から1000秒までであってよい。サブストレートは、そのHSTの値が使用プリンタのインク滴の容積と組成に適合

8

するように選択する。好ましいHSTは、200~500秒の、最も好ましくは、350~400秒の範囲にある。幾つかの有用な紙は、硬質と軟質の木材のブレンドから成る100%漂白クラフト、100%木材のない

(wood free) 綿ベラム(cotton vellum)及びパルプ打ち出しに添加剤を使うかして半透明に作られた木材含有紙を含む。好ましい紙は、メッド・カンパニー(Mead Company)(オハイオ州デイトン)製造の、スタイル1057と呼ばれる、Gilbert Bond紙(25%綿)である。その他のサブストレートには、カードボード、ポリエチレンテレフタル酸塩のような透明フィルム、織物等がある。

【0030】水性キャリア媒体

水性キャリア媒体は、水か又は水の混合物と少なくとも1つの水溶性有機溶媒である。適当な混合物の選択は、要求される表面張力と粘度、選択着色剤、インクの乾燥時間及びインクをその上にプリントするサブストレートの種類のような、特定用途の要件によって決まる。選択してよい代表的な水溶性有機溶媒は、米国特許第5,085,698号に開示されている。水と、ジエチレングリコール等の多価アルコールとの混合物は、水性キャリア媒体として好ましい。

【0031】水と水溶性溶媒との混合物の場合、水性キャリア媒体は、通常、約30%から約95%の水を含有し、残りの(即ち、70~5%)水溶性溶媒である。好ましい組成は、水性キャリア媒体の全重量に基づいて、ほぼ60%から約95%である。

【0032】インクの水性キャリア媒体の量は、有機顔料が選択される時、インク的全重量に基づいて、ほぼ70~99.8%、好ましくは、ほぼ94~99.8%の範囲にあり；無機顔料が選択される時、ほぼ25~99.8%、好ましくは、70~99.8%であり；そして染料が選択される時、80~99.8%である。

【0033】着色剤類

顔料

本願明細書に用いられる時、用語「顔料」は、水性ベヒクルに不溶性である着色剤を指し、且つ分散染料を含む。各種の有機及び無機顔料は、単独又は組合せて、インク調製に選択することができ、その例は、米国特許第5,085,698号に開示されている。ここで用いる時、用語「顔料」は、不溶性着色剤を意味する。顔料粒子は、インクジェットプリント装置を通して、特に、通常、10~50ミクロンの直径を有する噴射ノズルのところで、インクの自由流(free flow)を可能にする位十分小さい。粒子サイズはまた、インクの寿命にわたって重要であるところの、顔料分散安定性にも影響する。微小粒子のブラウン運動は、粒子が凝集するのを防ぐ働きがある。また、最大のカラー強度と光沢を得るには、小粒子を使うのが望ましい。有効な粒子サイズの範囲は、ほぼ0.005ミクロンから15ミクロンである。好ましくは、顔料の粒子サイズは、0.005から5ミクロ

(6)

9

ンであり、次に好ましくは、0.005から1ミクロンであり、最も好ましくは、約0.005ミクロン～0.3ミクロンである。

【0034】分散染料

インクに使用される分散染料の色と量は、主に、選択関数であって、主として、所望のプリント色、染料の純度及びその強度に依存する。分散染料は、インクの全重量をベースとして、重量で、約0.05～約20%、好ましくは、重量で、約0.1～約8%、より好ましくは、重量で、約1～約5%、存在してよい。本発明に有用であり得る典型的な分散染料は、米国特許第5,053,494号、米国特許第5,203,912号及び米国特許第5,102,448号に開示されている。

【0035】水溶性染料

インクのイオン電荷によって、カチオン又はアニオン染料を本発明用として選択してよい。カチオン染料は、水溶液で着色カチオン性を生ずる。選択してよいカチオン染料の種類には、塩基性染料と、繊維のようなサブストレート上に酸性部位を結合できるようにした幾つかの媒染染料(mordant dyes)が含まれる。使用上有益性を得るカチオン染料には、アゾ化合物類、ジフェニルメタン化合物類、トリアリールメタン化合物類、キサンテン化合物類、アクリジン化合物類、キノリン化合物類、メチン化合物類、ポリメチン化合物類、チアゾール、インダミン、インドフェノール、アジン化合物類、オキサジン化合物類及びチアジン化合物類がある。選択されるカチオン染料は、所望のカラー強度を生成することができ且つプリントヘッドの性能不良を防止できるよう水性キャリア媒体において十分な溶解性をもっている必要がある。カチオン性水溶性染料の例には、CI:ベーシックバイオレット10(Basic Violet 10)、ベーシックバイオレット11(Basic Violet 11)、ベーシックバイオレット14(Basic Violet 14)、ベーシックブルー3(Basic Blue 3)、ベーシックブルー7(Basic Blue 7)、ベーシックブルー9(Basic Blue 9)、ベーシックイエロー11(Basic Yellow 11)、ベーシックイエロー28(Basic Yellow 28)、ベーシックイエロー37(Basic Yellow 37)、ベーシックブラック1(Basic Black 1)がある。

【0036】アニオン染料は、水溶液で着色アニオンを生ずる。水性インクジェットインクに通常用いられるアニオン染料の種類はアセッド(Acid)、ダイレクト(Direct)、食品(Food)、媒染(Mordant)及び反応性(Reactive)染料である。使用上有益性を得る典型的なアニオン染料には、ニトロソ化合物類、ニトロ化合物類、アゾ化合物類、スチルベン化合物類、トリアリールメタン化合物類、キサンテン化合物類、キノリン化合物類、チアゾール化合物類、アジン化合物類、オキサジン化合物類、チアジン化合物類、アミノケトン化合物類、アントラキノン化合物類、インジゴ化合物類及びフタロシアニン化合物類がある。

10

【0037】アニオン水溶性染料の例には、C. I. フードブラック2(C. I. Food Black 2)、C. I. ダイレクトブラック168(C. I. Direct Black 168)及びC. I. ダイレクトブラック22(C. I. Direct Black 22)、C. I. アセッドレッド18(C. I. Acid Red 18)、C. I. アセッドレッド27(C. I. Acid Red 27)、C. I. アセッドレッド52(C. I. Acid Red 52)、C. I. アセッドレッド289(C. I. Acid Red 289)、C. I. アセッドイエロー23(C. I. Acid Yellow 23)及びC. I. ダイレクトブルー199(C. I. Direct Blue 199)、C. I. アセッドブルー9(C. I. Acid Blue 9)、ダイレクトブルー169(Direct Blue 169)及び Na^+ 、 Li^+ 、 Cs^+ のようなそれらの一価アルカリイオン；及びそれらの NH_4^+ 、TMA(テトラメチルアンモニウム)及び置換アンモニウム塩がある。

【0038】水溶性染料は、単独でもしくは顔料と組合せてインク中に存在する時、インクの全重量を基として、重量で、約0.05～約20%、好ましくは、重量で、約0.1～約8%、より好ましくは、重量で、約0.5～約5%存在してよい。

【0039】ポリマー

ポリマーは、着色インクの分散剤の形で存在しても又は着色剤に依存せずにインクに添加されてもよく、又はその両方であってもよい。既に言及したように、ポリマーは、インクと同一のイオン性であり、即ち、カチオン性インクにはカチオン性ポリマー及びアニオン性インクにはアニオン性ポリマーとなる。

【0040】本発明に適切に使用できるポリマー類は、米国特許第5,555,008号及び米国特許第5,085,698号(両方とも、参考として本願明細書に引用)に記述されているそれらのような、単独重合体類(homopolymers)、共重合体類(copolymers)、(AB、BAB、BAB又はABCブロックポリマー類のような)ブロックポリマー類又は分枝又はグラフト重合体であってよい。高分子分散剤として特に有用なポリマーには、AB、BAB又はABCブロックポリマー類又は $\text{A}_x(\text{B}_y\text{A}_z)$ グラフト共重合体(式中、 x は0～約10,000、 y は約2～約10,000、そして z は0～約10,000)がある。AB又はBABブロックポリマー類では、Aセグメントは、顔料との結合に機能する疎水性単独重合体又は共重合体であり、そしてBブロックは、水性ベヒクルにおいて顔料を分散させる働きのある、親水性単独重合体又は共重合体、又はそれらの塩である。ABCトリブロック(triblocks、3ブロック)類も顔料分散剤として有用である。ABCトリブロックにおいては、Aブロックは、水と和合性のポリマーであり、Bブロックは、顔料に結合できるポリマーであり、そしてCブロックは、有機溶媒と和合性である。A及びCブロックは、末端ブロックである。ABCトリブロック類とそれらの合成物類は、1993年8月28日公開

(7)

11

の欧州特許公報0556649A1に開示されている。 $A_x(BA)yB_z$ グラフト共重合体類では、Aセグメントは、水性ベヒクルにおいて顔料との結合に機能する疎水性単独重合体又は共重合体である。グラフト構造の共重合体類の合成法は、米国特許第5,005,582号に開示されている。ランダム共重合体類は、分散剤として使用できるが、顔料分散を安定化する上では、ブロックポリマー類ほど有効ではない。

【0041】ポリマーの量及び対イオンの選択は、そのポリマーの所望の構造、分子量及びその他の性質によって、且つインク組成物のその他の成分によって左右される。有用なポリマー類は、20,000以下の、好ましくは、10,000以下の、そして典型的には、1,000~6,000の範囲の数平均分子量を有する。好ましいブロックポリマー類は、各ブロックにつき500~3,000の数平均分子量を有する。

【0042】一般に、染料をベースとしたインク中のポリマーは、全インク組成の重量を基として、重量で、ほぼ0.05%~25%の範囲に、好ましくは、約0.1%から10%の範囲に存在する。もし（アニオン性もしくはカチオン性の何れかの）ポリマーが顔料に対する分散剤として用いられる場合、それは、インク組成物の全重量を基として、0.1から約30%、好ましくは、0.1から約12%の範囲で存在してよい。ポリマーの量が高くなり過ぎると、インクの色濃度が許容範囲を越え、所望のインク粘度を維持することが困難となる。また、存在するポリマーが不十分であると、含量粒子の分散安定性が悪影響を受けることになる。

【0043】好ましくは、選択着色剤が顔料である時、高分子分散剤を含むカルボン酸基、分散剤を含むスルホン酸又はホスホン酸基、及びカチオン性高分子分散剤に対する顔料対分散剤比（重量による）はそれぞれ、好ましくは、約0.7~約3.2、約0.7~約2.0、約0.7~約2.0；より好ましくは、約1.5~約2.8、約1.0~約1.8、約1.0~約1.8；そして最も好ましくは、約1.8~約2.4、約1.2~約1.5及び約1.2~約1.5である。

【0044】アニオン性ポリマー
高分子分散剤に使用される疎水性モノマーのいくつかの例として、メタクリル酸メチル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸2-フェニルエチル及び対応するアクリル酸塩類が挙げられる。第1インク用の分散剤を調製する際に有用な中和カルボン酸を含む親水性モノマーのいくつかの例として、メタクリル酸とアクリル酸が挙げられる。第2インク用の分散剤を調製する際に有用なスルホン酸塩又はホスホン酸塩の基を含む親水性モノマーのいくつかの例として、2-アミノメチルプロパンスルホン酸（AMPS）、スチレンスルホン酸（styrene sulfonic acid）、スルホン酸スチレン（styrene sulfon

12

ate)、アクリル酸スルホプロピル、スルホプロピル[メタ]アクリル酸(sulfopropyl [meth] acrylate)及びホスホン酸ビニルが挙げられる。

【0045】第1のインクにおいて高分子分散剤を含んでいるカルボン酸基は、米国特許第5,085,698号に開示されているように中和してよい。好ましくは、第1インクの高分子分散剤は、ジメチルエタノールアミン、水酸化ナトリウム又は水酸化カリウムを使って中和する。

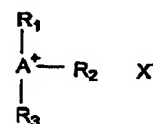
【0046】第2のインクの分散剤におけるスルホン酸又はホスホン酸基は、モノー、ジー、アドトリメチルアミン、モルホリン(morpholine)のような有機基類；n-メチルモルホリン；アミノメチルプロパノール；ジメチルエタノールアミン（DMEA）、メチルジエタノールアミン、モノー、ジー及びトリメタノールアミンのようなアルコールアミン類；ピリジン；水酸化アンモニウム；テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシドのようなテトラアルキルアンモニウム塩類；及びリチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム、ルビジウム等のようなアルカリ金属の酸化物類によって中和してよい。好ましい中和剤には、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、アミノメチルプロパノール、水酸化カリウム及び水酸化ナトリウムがある。

【0047】カチオン性ポリマー

本発明の使用に特に適するカチオン性ポリマー類は、エチレン性不飽和ユニットから調製された骨格を有し且つモノマー上にカチオン性ユニットから誘導された少なくとも1つの、好ましくは、3又はそれ以上の下記の化学式で表わされるペンダント型のイオン部位を有する。

【0048】

【化1】



【0049】ここで、Aは、N、P又はSであり、 R_1 、 R_2 及び R_3 は、AがSである時に R_3 が存在しないという条件で、それぞれ独立に、H、1から20の炭素原子のアルキル又はアルキルエーテル、もしくは1から10(9)の炭素原子を有するアリール又はアルキルアリールであり、且つ、式中、Xは、ハロゲン化物類、有機酸の共役塩基類及び無機酸の共役塩基類から成る群から選択されるアニオンである。ペンダントイオン部位の数は、水性キャリアー媒体に可溶性のカチオン性ポリマーの塩の形を十分作れるほどでなければならない。それは、ポリマーの分子量によって変化する。カチオン性ポリマーはまた、非イオン性のエチレン性不飽和モノマーを含んでもよい。カチオン性ポリマー類は、参考として本書に引用されている米国特許第5,555,008号

(8)

13

により詳しく記述されている。

【0050】好ましいカチオン性ポリマー類は、メタクリル酸ジアルキルアミノエチルの単独重合体類又は共重合体類のリン酸エステル及びテトラアルキルアンモニウム塩であり、ここで、アルキルは、メチルからブチルの範囲である。特に有用なカチオン性ポリマーは、ABブロックポリマーであって、Aブロックは、メタクリル酸メチル(MMA)及びメタクリル酸ブチル(BMA)の単独重合体類又は共重合体類から調製され、且つBブロックは、メタクリル酸ジメチルアミノエチル(DMAEMA)又はメタクリル酸ジエチルアミノエチルの同種重合体類又は共重合体類から調製されている。MMA//MMA/DMAEMA(10//5/7.5)及びBMA//DMAEMA(10//10)のブロックポリマーが特に好ましく、ここで、ダブルスラッシュ(/)は、ブロック間の分離を示し、シングルスラッシュ

(/)は、ランダム共重合体(random copolymers)を示し、数値は、各モノマーの重合度を表す。

【0051】酸添加剤(acid additive) pH感知性(pH-sensitive)ブリード(にじみ)制御メカニズムの使用が求められる時は、pH感知性ブリード制御メカニズムを効果的に実現できる濃度の酸をインクに用いてよい。

【0052】酸添加剤は、スルホン酸エステル又はホスホン酸エステル塩を有する分散剤含有のインク(即ち、第2インク)に存在する。酸添加剤はまた、アニオン性着色剤含有の第4インクにも任意選択で存在する。

【0053】カルボン酸添加剤は、第1インクにおいて着色剤を十分沈殿できる量が第2インクに存在する。酸添加剤は、インク組成物の全重量を基として、約0.2 2~約30%、好ましくは、約0.5~約5%の量で存在する。

【0054】酸添加剤は、インク組成物の全重量を基として、0~約20%、好ましくは、約0.2~約8%、最も好ましくは、約0.5~約5%の量で第4インクに任意に存在する。カルボン酸添加物が存在する時、それ*

14

*は、約2.7~約7、より好ましくは、約2.7~約

4、最も好ましくは、約2.9~約3.5の範囲のpHをもつインクを十分生成できる量で存在する。

【0055】本願発明のインクジェットインクに適切に採用される有機酸は、限定するものではないが、モノー、ジー及び多機能性有機酸のような化合物の有機酸の何れか、又はそれらの2またはそれ以上から成る混合物を包含する。一般に、問題のpH感知性着色剤と等しいか又はそれ以下のpKaを有する可溶性有機酸はどれも採用してよいものとする。好ましくは、酸は、約3.5以下の、より好ましくは、約2.5以下のpKaを有する。好ましくは、次の種類の有機酸の1つを用いる：ポリアクリル酸、酢酸、グリコール酸、マロン酸、リンゴ酸、マレイン酸、アスコルビン酸、コハク酸、グルタル酸、フマル酸、クエン酸、酒石酸、乳酸、プロモ酢酸、クロロ酢酸、クロロプロピオン酸、フタル酸、スルホン酸、及びオルトリン酸及びそれらの誘導体類。有機酸成分は、適当な有機酸の混合物から成ってもよい。用いられる特定の酸は、特定のインク調製によって決まる。グリコール酸、コハク酸及びクエン酸は、一般に、好ましいが、その他の有機酸の何れも発明の実施に適切に用いることができる。

【0056】沈殿剤

沈殿剤は、第4インクに存在する。沈殿物の形成は、沈殿剤と、第1インクの分散剤のカルボキシル基、及び第2インクの分散剤のスルホニル及び/又はホスホニル基との間の相互作用によって助長される。沈殿物の形成によって、第1及び/又は第2インクから第4インクで生成された隣接プリント領域中への着色剤の移入が防止される。好ましい実施例では、当該沈殿剤は、多価金属塩から成る。多価金属塩の使用に適する典型的な多価金属カチオン性類には、次の表1に挙げられた下記のカチオン性を含む。

【0057】

【表1】

表1

多価金属カチオン群	多価金属カチオン
遷移金属	Cr ⁺³ , Mn ⁺² , Fe ⁺³ , Fe ⁺² , Co ⁺³ , Ni ⁺² , Cu ⁺² , Zn ⁺² , Y ⁺³ , Cd ⁺²
第IIA族金属	Mg ⁺² , Ca ⁺² , Sr ⁺² , Ba ⁺²
第IIIA族金属	Al ⁺³ , Ga ⁺³ , In ⁺³
ランタノイド金属	La ⁺³ , Pr ⁺³ , Nd ⁺³ , Sm ⁺³ , Eu ⁺³ , Gd ⁺³ , Tb ⁺³ , Dy ⁺³ , Ho ⁺³ , Er ⁺³ , Tm ⁺³ , Yb ⁺³ , Lu ⁺³

【0058】多価金属塩の使用に適する好ましい多価金属カチオン性類には、Zn⁺², Mg⁺², Ca⁺², Cu⁺², Co⁺², Ni⁺², Fe⁺², La⁺³, Nd⁺³,

Y⁺³, Al⁺³等がある。これらのイオン性と結合させてよい典型的なアニオンは、限定するものではないが、No³⁻、F⁻、Cl⁻、Br⁻、I⁻、CH₃COO⁻及び

15

SO_4^- が含まれる。

【0059】好ましくは、第4インク組成物は、重量で、約1～約15%の、最も好ましくは、約0.5～約5%の、多価金属塩を含む。

【0060】その他の成分

本発明の要件と一貫性をもって、様々な種類の添加剤をインクに用いて、特定用途に使えるようインク組成物の諸特性を最適化することも可能である。例えば、当業者に周知のように、1又は2以上の殺生物剤、殺真菌薬、及び/又は殺粘液剤（微生物剤）を当該分野で通常実施されているようにインク組成物に用いてよい。適当に使われる微生物剤の例には、限定するものではないが、NUOSEPT (Nudex, Inc.)、UCARCIDE (Union Carbide)、VANCID E (RT Vanderbilt Co.)及びPROXEL (ICI America)がある。アニオン、非イオン、又は両性の界面活性剤を用いてもよい。非高分子界面活性剤並びに幾つかの高分子界面活性剤の詳細リストは、Manufacturing Confection Publishing Co. (ニュージャージー州グレン・ロック) 発行の「1990 McCutcheon's Functional Materials (North American Edition)」の第110～129ページに挙げられている。特定の界面活性剤の選択は、特定のインク組成物とプリント用媒体サブストレートの種類に大きく依存する。プリント媒体中へのインクの浸透及び/又はインクジェットプリントカートリッジ（ペン）を改善するために共溶媒を含有させてもよい。該共溶媒類は、当該分野で周知である。使用できる典型的な共溶媒類は、米国特許第5,272,201号に例示されている。粘度調節剤のようなその他の既知添加物類及びその他のアクリル系又は非アクリル系ポリマー類を添加して、インク組成物の各種特性を所望の程度に改善してもよい。

【0061】実験例

インク

本願発明の有効性を立証するために、各セットが、ブラック、マゼンタ、黄色及びシアンのインクから成る、2セットのインクを評価した。第1のセット、コントロールは、ヒューレット・パッカード・カンパニー製プリントヘッド、部品番号51645A（ブラック）及び51641A（3チャンバーカラー）と組み合わせられる市販インクから構成した。第2のセットは、本願発明によって調製されたインクから成り、各インクは、水性ベヒクルと以下の成分を含有するものを使用した。

【0062】ブラックインク：約8のpHを有する中和されたカルボキシル化分散剤で分散したカーボンブラック顔料。

【0063】マゼンタインク：Sun Chemicalから市販の顔料レッド122 (Pigment Red 122 (PR122))；同顔料を中和スルホン化分散剤AMPS/MA//g-BzMA/ET25/45//g-18/12（//は、ペンダント基から骨格を分離する）で分散；グリコール酸；

(9)

16

インクのpHは約3；アセッドレッド52 (Acid Red 52) 染料。

【0064】黄色インク

Sun Chemicalから市販のイエロー顔料17 (Yellow Pigment 17) (PY17)；同顔料をカチオン性分散剤BzMA//DMAEMA/ETEGMA10//20/3で分散させ、 H_3PO_4 で中和した。インクpHは約3。

【0065】シアンインク：ダイレクトブルー199 (Direct Blue 199) (アニオン染料) 及びアシッドブルー9 (Acid Blue 9)、TMA (テトラメチルアンモニウム)、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 及びグリコール酸を含有する。インクpHは約3。

【0066】水性ベヒクルは、水と水溶性有機溶媒、及びインクジェットインクを調合する際に通常用いられるその他の成分を含有。

【0067】ブリード（にじみ）の評価

ヒューレット・パッカード・カンパニー製のDeskjet（登録商標）プリンタ及び同じ液滴容積を有するプリントカートリッジを使い、5つの異なったブランドの普通紙上に異なった色のブロックを互いに隣接させてプリントすることにより、カラー対カラーの及びブラック対カラーのブリードを評価した。その後、1つのインクでプリントしたブロックから別のインク色でプリントした隣接ブロック中へのブリードについて、プリントサンプルを目視評価した。与えられたインク色（例えば、ブラック（K）、シアン（C）、マゼンタ（M）、黄色（Y）、赤色（R）、緑色（G）及び青色（B））毎に、そのインクに対する個々の評点を加算して全評点を得、そのデータを表2に記した。低めの評点はブリードが少ないことを示し、従って、より望ましいものである。5種類全ての用紙上の各インクに関する全評点を加算して、全ての用紙上での各インクの性能についての別の全評点を得、そのデータを表3に記した。例えば、以下の表2は、OJIS紙上のインクセット1、2についてのブリード性能を説明するものである。各列のデータは、与えられたインクでプリントされたブロックから他のインクでプリントされた隣接ブロック中へのブリードを表す。例えば、第1列の数は、シアンのブロックから、それぞれ、ブラック、マゼンタ、シアン（適用不可）、黄色、赤色、緑色、及び青色でプリントされた隣接ブロック中へのブリードを表す。

【0068】同様に、インクセット1、2についてのブラック対カラーのブリードの結果を以下の表4と表5に示す。

【0069】表2から表5のデータから分かるように、本願発明によって調製されたインクセット2は、インクセット1より極めて良好なブリード軽減を示した。

【0070】

【表2】

50

(10)

17
表2

媒体 OJIS						
インクセット1 ¹						
	C to	M to	Y to	R to	G to	B to
K	2	2	3	1	1	1
C	N/A	1	1	1	1	2
M	2	N/A	2	2	2	2
Y	2	2	N/A	2	2	2
R	2	1	2	N/A	2	2
G	2	2	2	2	N/A	2
B	1	1	2	1	2	N/A
合計 62						
インクセット2						
	C to	M to	Y to	R to	G to	B to
K	1	2	3	2	1	1
C	N/A	2	2	2	1	1
M	2	N/A	1	1	2	2
Y	2	1	N/A	1	1	2
R	1	2	2	N/A	1	1
G	1	2	2	2	N/A	1
B	1	1	1	1	1	N/A
合計 53						

【0071】¹ 目視評価

1=にじみがない、2=ほとんどのにじみがない、3=少しにじみがある、4=深刻なにじみがある。

【0072】

【表3】

表3

用紙 ²	インクセット1	インクセット2
H.Mill	71	60
CDCY	69	57
UCJT	55	53
OJIS	62	53
GBND	67	56
合計	324	279

【0073】² 用紙

H. Mill: ハマーミル (Hammermill)

CDCY: チャンピオンデータコピー (Champion Data Copy)

UCJT: ユニオンカンパジェームスタウン (Union Camp Jamestown)

OJIS: オジスナースPPC (Oji Sunace PPC)

GBND: ギルバートボンド (Gilbert Bond)

【0074】

【表4】

18
表4

インクセット1					
	H.Mill K to	CDCY K to	UCJT K to	OJIS K to	GBND K to
C	2	2	3	2	1
M	2	2	3	2	1
Y	3	3	3	3	2
R	2	2	2	2	1
G	2	1	2	1	1
B	1	1	1	1	2
合計	12	11	14	11	8
インクセット2					
	H.Mill K to	CDCY K to	UCJT K to	OJIS KR to	GBND K to
C	1	1	1	1	1
M	2	3	1	2	1
Y	3	3	3	3	2
R	1	1	4	2	1
G	1	1	1	1	1
B	1	1	1	1	1
合計	9	10	11	10	7

【0075】

【表5】

表5

用紙	インクセット1	インクセット2
H.Mill	12	9
CDCY	11	10
UCJT	14	11
OJIS	11	10
GBND	8	7
合計	56	47

【0076】退色性 (light fade) 評価は、2つの紙上にインクセット1、2のカラーパレットを3回プリントして測定した。カラーパレットは、同じ滴容積のインクジェットペンを使って、シアン、マゼンタ、黄色、赤色、緑色及び青色の約1cm²の方形を100%塗りつぶした領域で構成した。プリントイメージのカラー座標 (color coordinates) L*, a*及びb*は、市販の比色計と標準のカラー測定手順を使って測定した。製造元のインストラクションによって定められるような市販の退色計と耐候性試験器を使って、プリントの一组は、屋内1年間等価光にさらし、一方、他の組は、屋外数週間等価光にさらした。ΔEで表される、各インクセットに関する退色性は、以下の式を使って計算し、そのデータは次の表6に記した。

【0077】 $\Delta E = [(L^*_{\text{後}} - L^*_{\text{前}})^2 + (a^*_{\text{後}} - a^*_{\text{前}})^2 + (b^*_{\text{後}} - b^*_{\text{前}})^2]^{1/2}$

【0078】「後」及び「前」は、プリントサンプルが退色環境に晒された後及び前の測定値を指す。退色値は、最小であるのが望ましい。

【0079】

【表6】

(11)

19

20

表 6

インク	用紙 ¹	色域	屋内ΔE		屋内ΔE	
			全カラーの 平均 ²	最悪 耐光性 ³	全カラーの 平均 ²	最悪 耐光性 ³
1	ブライット [®] ヘビーコート	730	21.88	30.53	n/a	n/a
		1120	20.47	22.55	35.41	47.00
2	ブライット [®] ヘビーコート	730	16.67	27.64	n/a	n/a
		1060	16.10	23.58	23.81	29.79

【0080】¹ ブライトボンド (Bright Bond) = アゾン
ブライトホワイトオパーク (Azon Bright White
Opaque Bond)、部品番号130400

ヘビーコート (Heavy Coated) = HP ヘビーウェイトイン
クジェットペーパー (HP Heavy
Weight Inkjet Paper)、部品番号 51648E

2 6色全てに対して退色性を求めた。

3 単一色の最も悪い退色性

【0081】産業上の応用性

本願発明のプリントシステム並びにプリントカートリッ
ジのセットは、インクジェットプリントにおける商業上
の用途を見出すものと期待される。

【0082】以上、印刷液体、特に、インクジェットイン
クのセットを説明した。明らかな特質の種々の変更並
びに修正は、発明の精神から逸脱することなく行うこと
ができ、且つ該変更及び修正の全ては、添付の請求の範
囲によって規定されている本願発明の範囲内に帰属する
ものと考えられるということは、当業者には自明のこと
である。

【0083】以上、本発明の実施例について詳述した
が、以下、本発明の各実施態様の例を示す。

(実施態様1) 水性ベヒクルと少なくとも1つの第1の
着色剤と少なくとも1つの第1のアニオン性ポリマーを
含有する第1のアニオン性インクを含む第1のインクジ
ェットカートリッジと、水性ベヒクルと少なくとも1つ
の第2の着色剤と少なくとも1つの第2のアニオン性ポ
リマーと前記第2のアニオン性インクの少なくとも一つ
の前記第2のポリマーのpKaの値及びそれ以下のpKa
をもつ酸添加剤とを含有する第2のアニオン性インク
を含む第2のインクジェットカートリッジと、水性ベヒ
クルと少なくとも1つの第3の着色剤と少なくとも1つ
の第3のカチオン性ポリマーを含有し、さらに、約2～
約5の範囲のpHを有する第3のカチオン性インクを含む
第3のインクジェットカートリッジと、水性ベヒクルと
少なくとも1つの第4のアニオン性染料と沈殿剤とを含
有する第4のアニオン性インクを含む第4のインクジ
ェットカートリッジとから構成されることを特徴とする印
刷液体セット。

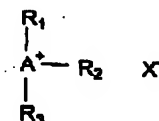
(実施態様2) 前記少なくとも1つの第1のアニオン性
ポリマーは、少なくとも1つの中和カルボン酸基を有
し、前記少なくとも1つの第2のアニオン性ポリマー
は、少なくとも1つのスルホン酸塩又はホスホン酸塩の
基を有することを特徴とする前項(1)記載の印刷液体セ
ット。

(実施態様3) 前記第1、第2、及び第3のポリマー
は、単独重合体、共重合体、ブロックポリマー、分枝重
合体及びグラフト重合体から成る群から別個に選択され
ることを特徴とする前項(2)記載の印刷液体セット。

(実施態様4) 前記第1、第2、及び第3の着色剤の少
なくとも1つは、別々に選択された顔料であり、前記第
1のアニオン性ポリマー、前記第2のアニオン性ポリマ
ー及び前記第3のカチオン性ポリマーの少なくとも1つ
は、顔料分散剤としても作用することを特徴とする前項
(3)記載の印刷液体セット。

(実施態様5) 前記少なくとも1つの第3カチオン性ポ
リマーは、以下の構造式であらわされるペンダント型イ
オン部位を有することを特徴とする前項(4)記載の印刷
液体セット。

【化2】



ここで、Aは、N、P又はSから成る群から選択され、
R1、R2及びR3は、H、1から20の炭素原子のアル
キル又はアルキルエーテル、1から10の炭素原子を
有するアリール又はアルキルアリールから成る群から独
立に選択され、ここで、AがSである時にR3は存在せ
ず、Xは、ハロゲン化物類、有機酸の共役塩基類及び無
機酸の共役塩基類から成る群から選択される。

(実施態様6) 少なくとも1つの前記カチオン性ポリマ
ーがABブロックポリマーであることを特徴とする前項
(5)記載の印刷液体セット。

(実施態様7) 少なくとも1つの前記カチオン性ABブ
ロックポリマーは、メタクリル酸メチル及びメタクリル
酸ブチルの単独重合体類又は共重合体類から調製された
Aブロックと、ジメチルアミノエチルメタクリル酸塩及
びジエチルアミノエチルメタクリル酸塩の単独重合体類
又は共重合体類から調製されたBブロックとから成るこ
とを特徴とする前項(6)記載の印刷記録セット。

(実施態様8) 少なくとも前記第1と前記第2ポリマー
は、AB、BAB及びABCブロックコポリマー類及び
Ax (BA) yBzのグラフトコポリマー (ここで、x
は、0から約10、000、yは、約2から約10、0
00、そしてzは、0～約10、000である) から
成る群から選択されることを特徴とする前項(4)記載の
印刷液体セット。。

(実施態様9) 酸添加物は、ポリアクリル酸、酢酸、グ

(12)

21

リコール酸、マロン酸、リンゴ酸、マレイン酸、アスコルビン酸、コハク酸、グルタル酸、フマル酸、クエン酸、酒石酸、乳酸、プロモ酢酸、クロロ酢酸、クロロプロピオン酸、フタル酸、スルホン酸、及びオルトリン酸及びそれらの誘導体類から成る群から選択される有機酸であることを特徴とする前項(2)記載の印刷記録セット。

(実施態様10) 沈殿剤は、 Zn^{+2} 、 Mg^{+2} 、 Ca^{+2} 、 Cu^{+2} 、 Co^{+2} 、 Ni^{+2} 、 Fe^{+2} 、 La^{+3} 、 Nd^{+3} 、 Y^{+3} 及び Al^{+3} から成る群から選択される多価金属カチオン性を包含する多価金属塩であることを特徴とする前項(2)記載の印刷液体セット。

(実施態様11) 第4のアニオン性着色剤が、さらに、酸添加物を含むことを特徴とする前項(2)記載の印刷液体セット。

(実施態様12) 水性ベヒクルと少なくとも1つの第1の着色剤と少なくとも1つの第1のアニオン性ポリマーを含有する第1のアニオン性インクと、水性ベヒクルと少なくとも1つの第2の着色剤と少なくとも1つの第2のアニオン性ポリマーと前記第2のアニオン性インクの少なくとも一つの前記第2のポリマーの pK_a の値及びそれ未満の pK_a をもつ酸添加剤とを含有する第2のアニオン性インクと、水性ベヒクルと少なくとも1つの第3の着色剤と少なくとも1つの第3のカチオン性ポリマーを含有し、さらに、約2～約5の範囲の pH を有する第3のカチオン性インクと、水性ベヒクルと少なくとも1つの第4のアニオン性染料と沈殿剤とを含有する第4のアニオン性インクとから成るインクジェットインクセットを含むことを特徴とするインクジェットインクセット。

(実施態様13) 前記少なくとも1つの第1のアニオン性ポリマーは、少なくとも1つの中和カルボン酸基を有し、前記少なくとも1つの第2のアニオン性ポリマーは、少なくとも1つのスルホン酸塩又はホスホン酸塩の基を有することを特徴とする前項(12)記載のインクジェットインクセット。

(実施態様14) 前記第1、第2、及び第3のポリマーは、単独重合体、共重合体、ブロックポリマー、分枝重合体及びグラフト重合体から成る群から別個に選択されることを特徴とする前項(12)記載のインクジェットインクセット。

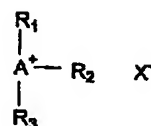
(実施態様15) 前記第1、第2、及び第3の着色剤の少なくとも1つは、別々に選択された顔料であり、前記第1のアニオン性ポリマー、前記第2のアニオン性ポリマー及び前記第3のカチオン性ポリマーの少なくとも1つは、顔料分散剤としても作用することを特徴とする前項(14)記載のインクジェットプリントシステム。

(実施態様16) 前記少なくとも1つの第3カチオン性ポリマーは、以下の構造式であらされるペンダント型イ

22

オン部位を有することを特徴とする前項(15)記載のインクジェットインクセット。

【化3】



ここで、Aは、N、P又はSから成る群から選択され、 R_1 、 R_2 及び R_3 は、H、1から20の炭素原子のアルキル又はアルキルエーテル、1から10の炭素原子を有するアリール又はアルキルアリールから成る群から独立に選択され、ここで、AがSである時に R_3 は存在せず、 X は、ハロゲン化物類、有機酸の共役塩基類及び無機酸の共役塩基類から成る群から選択される。

(実施態様17) 少なくとも1つの前記カチオン性ポリマーがABブロックポリマーであることを特徴とする前項(16)記載のインクジェットインクセット。

(実施態様18) 少なくとも1つの前記カチオン性ABブロックポリマーは、メタクリル酸メチル及びメタクリル酸ブチルの単独重合体類又は共重合体類から調製されたAブロックと、ジメチルアミノエチルメタクリル酸塩及びジエチルアミノエチルメタクリル酸塩の単独重合体類又は共重合体類から調製されたBブロックとから成ることを特徴とする前項(18)記載のインクジェットインクセット。

(実施態様19) 少なくとも前記第1と前記第2ポリマーは、AB、BAB及びABCブロックコポリマー類及び $A_x(BA)_yB_z$ のグラフトコポリマー(ここで、 x は、0から約10、000、 y は、約2から約10、000、そして z は、0～約10、000である)から成る群から選択されることを特徴とする前項(15)記載のインクジェットプリントシステム。

(実施態様20) 酸添加物は、ポリアクリル酸、酢酸、グリコール酸、マロン酸、リンゴ酸、マレイン酸、アスコルビン酸、コハク酸、グルタル酸、フマル酸、クエン酸、酒石酸、乳酸、プロモ酢酸、クロロ酢酸、クロロプロピオン酸、フタル酸、スルホン酸、及びオルトリン酸及びそれらの誘導体類から成る群から選択される有機酸であることを特徴とする前項(13)記載のインクジェットプリントシステム。

(実施態様21) 沈殿剤は、 Zn^{+2} 、 Mg^{+2} 、 Ca^{+2} 、 Cu^{+2} 、 Co^{+2} 、 Ni^{+2} 、 Fe^{+2} 、 La^{+3} 、 Nd^{+3} 、 Y^{+3} 及び Al^{+3} から成る群から選択される多価金属カチオン性を包含する多価金属塩であることを特徴とする前項(13)記載のインクカートリッジセット。

(実施態様22) 第4のアニオン性着色剤が、さらに、酸添加物を含むことを特徴とする前項(13)記載のインクジェットインクセット。

【公開番号】特開平11-343440

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【ST公報種別】A5

【公開日】平成11年(1999)12月14日

【出願番号】特願平11-113484

【発行日】2005年(2005)7月14日

【部門区分】第3部門第3区分

【国際特許分類第7版】

C09D 11/00

B41J 2/01

B41M 5/00

【FI】

C09D 11/00

B41M 5/00 E

B41J 3/04 101 Y

【手続補正書】

【提出日】2004年(2004)11月17日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】発明の名称

【補正方法】変更

【補正の内容】

【発明の名称】印刷液体セット

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

水性ベヒクルと、少なくとも1つの第1の着色剤と、少なくとも1つの第1のアニオン性ポリマーとを含有する第1のアニオン性印刷液体と、

水性ベヒクルと、少なくとも1つの第2の着色剤と、少なくとも1つの第2のアニオン性ポリマーと、前記第1のアニオン性インクの少なくとも一つの前記第1のポリマーのpKaの値以下のpKaをもつ酸添加剤とを含有する第2のアニオン性印刷液体と、

水性ベヒクルと、少なくとも1つの第3の着色剤と、少なくとも1つの第3のカチオン性ポリマーとを含有し、且つ2～5の範囲のpHを有する第3のカチオン性印刷液体と、

水性ベヒクルと、少なくとも1つのアニオン性染料と、沈殿剤とを含有する第4のアニオン性印刷液体と、から構成される印刷液体セット。

【請求項2】

前記少なくとも1つの第1のアニオン性ポリマーが、少なくとも1つの中和カルボン酸基を有し、且つ前記少なくとも1つの第2のアニオン性ポリマーが、少なくとも1つのスルホン酸塩基又はホスホン酸塩基を有する、請求項1に記載の印刷液体セット。

【請求項3】

前記第1、第2、及び第3のポリマーが、単独重合体、共重合体、ブロックポリマー、分枝重合体及びグラフト重合体から成る群から個々独立して選択される、請求項2に記載の印刷液体セット。

【請求項4】

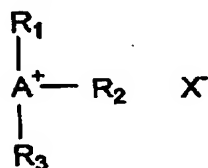
(2)

前記第1、第2、及び第3の着色剤の少なくとも1つが、個々独立して選択された顔料であり、前記第1のアニオン性ポリマー、前記第2のアニオン性ポリマー及び前記第3のカチオン性ポリマーの少なくとも1つが、顔料分散剤としても作用する、請求項3に記載の印刷液体セット。

【請求項5】

前記少なくとも1つの第3カチオン性ポリマーが、以下の構造式

【化1】



〔式中、AはN、P及びSから成る群から選択され、R₁、R₂及びR₃は、H、炭素数1～20のアルキル又はアルキルエーテル、炭素数1～10のアリール又はアルキルアリールから成る群から個々独立して選択され、ここで、AがSである場合にはR₃は存在せず、Xはハロゲン化物、有機酸の共役塩基及び無機酸の共役塩基から成る群から選択される〕で表されるペンダント型イオン部位を有する、請求項4に記載の印刷液体セット。

【請求項6】

少なくとも1つの前記カチオン性ポリマーが、ABブロックポリマーである、請求項5に記載の印刷液体セット。

【請求項7】

少なくとも1つの前記カチオン性ABブロックポリマーが、メタクリル酸メチル及びメタクリル酸ブチルの単独重合体又は共重合体から調製されるAブロックと、ジメチルアミノエチルメタクリル酸塩及びジエチルアミノエチルメタクリル酸塩の単独重合体又は共重合体から調製されるBブロックとを含む、請求項6に記載の印刷液体セット。

【請求項8】

少なくとも前記第1及び前記第2ポリマーが、AB、BAB及びABCブロックコポリマー及びA_x(BA)_yB_zグラフトコポリマー（ここで、xは0～10000、yは2～100000、及びzは0～10000である）から成る群から選択される、請求項4に記載の印刷液体セット。

【請求項9】

前記酸添加物が、ポリアクリル酸、酢酸、グリコール酸、マロン酸、リンゴ酸、マレイン酸、アスコルビン酸、コハク酸、グルタル酸、フマル酸、クエン酸、酒石酸、乳酸、プロモ酢酸、クロロ酢酸、クロロプロピオン酸、フタル酸、スルホン酸、及びオルトリン酸及びそれらの誘導体から成る群から選択される有機酸である、請求項2に記載の印刷液体セット。

【請求項10】

前記沈殿剤が、Zn²⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、Cu²⁺、Co²⁺、Ni²⁺、Fe²⁺、La³⁺、Nd³⁺、Y³⁺及びAl³⁺から成る群から選択される多価金属カチオンを含む多価金属塩である、請求項2に記載の印刷液体セット。

【請求項11】

前記第4のアニオン性インクが、さらに酸添加物を含む、請求項1に記載の印刷液体セット。

【請求項12】

請求項1から11の何れか1項に記載の印刷液体セットのインクジェットプリンタにおける使用。

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-113484

(43)Date of publication of application : 27.04.1999

(51)Int.Cl.

A23C 9/12

A23C 9/13

C07H 15/04

C12N 1/38

(21)Application number : 09-283311

(71)Applicant : SNOW BRAND ROLLY CO LTD

(22)Date of filing : 16.10.1997

(72)Inventor : NAKAJIMA YOSHIKO

OYABU CHIE

OGAWA KOJI

YAMAGUCHI KATSUNOBU

(54) IMPROVEMENT OF SURVIVAL OF BACILLUS BIFIDUS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a food/drink improved in the survival of Bacillus bifidus therein, meeting the needs of calorific value reduction and reduced dental caries, while having sweet taste feeling similar to that for sugar, by adding lactitol to e.g. 21 medium of Bacillus bifidus.

SOLUTION: The survival of Bacillus bifidus in a food/drink such as fermented dairy product is improved by adding pref. 0.01-2 mol (per liter of the food/drink) of lactitol to a medium or cultured product of Bacillus bifidus. It is preferable that a Bacillus bifidus-contg. fermented dairy product is produced by incorporating 0.01-2 mol (per liter of the product) of lactitol in a cultured product obtained by culturing Bacillus bifidus under aerobic conditions or a medium for the culture.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 14.06.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3261571

[Date of registration] 21.12.2001

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The survivability improvement approach of the lactobacillus bifidus characterized by adding the Lacty toll to the culture medium or culture of lactobacillus bifidus in order to improve the lactobacillus bifidus survivability in ingesta [claim 2] Lactobacillus bifidus content ingesta characterized by said survivability improvement agent using the Lacty toll as an indispensable component in the ingesta which contain lactobacillus bifidus with a survivability improvement agent.

[Claim 3] Lactobacillus bifidus content ingesta according to claim 2 which said ingesta are fermented milk products and are characterized by product 1L Hitting and containing the 0.01-2-mol Lacty toll.

[Claim 4] The manufacture approach of the lactobacillus bifidus content fermented milk product characterized by carrying out addition mixing and manufacturing the Lacty toll to the culture medium or culture of main culture so that ** may also face [manufacturing as or the fermented milk product which processes it suitably and contains lactobacillus bifidus] the culture which cultivates lactobacillus bifidus and is obtained under aerobic conditions and it may become per [product 1L / 0.01] - 2 mol concentration.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention is especially suitable invention for a fermented milk product about the ingesta which the method of improving the survivability of lactobacillus bifidus and lactobacillus bifidus contain.

[0002] Here, although a liquefied fermented milk product is mainly taken and explained to an example, it is not restricted to a fermented milk product, but both the shape of a liquid and a paste and a solid state also include the gestalt of ingesta. In addition, lactobacillus bifidus is the generic name of the bacteria classified into Bifidobacterium (Bifidobacterium).

[0003]

[Description of the Prior Art] The effectiveness achieved for health is esteemed until lactobacillus bifidus does not remain as infants but it results in an adult and an old man.

[0004] For example, about physiological meaning, much researches, such as disease germ depressant action by the fall in [pH] an intestinal tract accompanying production of lactose origin organic acids, such as a lactic acid, an acetic acid, and formic acid, and a ready intestines operation, are clarified. Thus, since the health effectiveness is expected, very many lactobacillus bifidus for drugs or food is used.

[0005] It is mostly used especially in dairy products, such as fermented milk (yogurt), and the various products containing lactobacillus bifidus have come to form a commercial scene. As a use strain to fermented milk etc., Bifidobacterium longum is recommended to infants for the adult from Bifidobacterium BUREPE and a small child (refer to "chemistry and living thing" vol.24 No.1 8 and 9 terms).

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, mycology-properties also differ compared with the dairy lactic acid bacteria used for fermented milk manufacture from the former, and lactobacillus bifidus includes the following troubles.

[0007] ** As a growth environment, growth is a late obligate anaerobiosis viable cell in the condition that oxygen exists.

[0008] ** Auxotroph is complicated and strict and don't increase in the pure milk culture medium which does not contain growth promotion matter, such as a yeast extract.

[0009] ** Since acid resistance is low, it is difficult to make it survive in a low pH field like fermented milk for a long period of time.

[0010] For this reason, a rapid reduction is accepted in the number of micro organisms of the lactobacillus bifidus in the inside of a fermented milk product, and it becomes difficult to attain the original purpose of use use, living lactobacillus bifidus.

[0011] From such a viewpoint, about the survivability improvement approach of the lactobacillus bifidus in a fermented milk product, much researches are done and many things are proposed.

[0012] For example, there are a survivability improvement approach (JP,57-4291,B) of the lactobacillus bifidus by the sucrose (cane sugar) or the sorbitol (D-glucitol), the survivability improvement approach (patent No. 2577692) of the lactobacillus bifidus by erythritol, etc.

[0013] However, although it was hard to respond to the request of low-calorie-content-izing at the sorbitol by being hard to respond to the request of the low carious (difficulty carious) one of these

days, or low-calorie-content-izing in cane sugar although it had difficulty carious, and it could respond to the above-mentioned request with erythritol further, in erythritol, the aftertaste of sweet taste was more difficult to get than sugar in the feeling of sweet taste it is remarkable, few and same as sugar. That is, it could not but use together with sugar and the sweeteners which has the same sweet taste property to the ingesta as which the same feeling of sweet taste as sugar is required.

[0014] It can respond to low-calorie-content-izing and a low carious request, and aims at offering the survivability improvement approach of lactobacillus bifidus that the same feeling of sweet taste as sugar can moreover be obtained easily while this invention can perform a survivability improvement of the lactobacillus bifidus which is not inferior even if it surpasses the conventional technique in view of the above.

[0015]

[Means for Solving the Problem] The survivability improvement approach of the lactobacillus bifidus of this invention solves the Lacty toll by the configuration added to the culture medium or culture of lactobacillus bifidus, in order to improve the lactobacillus bifidus survivability in ingesta for the above-mentioned technical problem.

[0016] Moreover, the lactobacillus bifidus content ingesta of this invention are solved in the ingesta which contain lactobacillus bifidus for the above-mentioned technical problem with a survivability improvement agent by the configuration said whose survivability improvement agent uses the Lacty toll as an indispensable component.

[0017] furthermore, the culture which the manufacture approach of the lactobacillus bifidus content fermented milk product of this invention cultivates lactobacillus bifidus under aerobic conditions, and is obtained -- they are remaining as it is or the thing which solves the above-mentioned technical problem by the configuration which carries out addition mixing and manufactures the Lacty toll to the culture medium or culture of main culture so that it may be processed suitably, it may face manufacturing the fermented milk product containing lactobacillus bifidus and it may become per [product 1L / 0.01] - 2 mol concentration.

[0018]

[Explanation of the configuration of invention] Hereafter, the configuration of this invention is explained to a detail. In addition, in the following explanation, "%", especially a ratio is a gravitational unit, unless it refuses.

[0019] (1) Although what usually contained the growth promotion matter etc. in the whole milk used for manufacture of fermented milk, a skimmilk, or recombined milk suitably from such milk powder as a culture medium of the fermented milk product of this invention is used, the semisynthesis or synthetic medium which does not contain milk can also be used. Moreover, it is altogether usable, and you may present edible with the obtained culture as food which contains lactobacillus bifidus as it is, and sweeteners, fruit juice, water, perfume, etc. are added suitably, the same processing as the fermented milk product of dairy lactic acid bacteria is performed at about 8 - 20% of milk solid content concentration of a culture medium, and it is good also as a drink.

[0020] In addition, the above "a synthetic medium" means a thing like an MRS culture medium and a brig sliver broth (Briggsriver broth) culture medium essentially formed of the combination of the nutrient and growth promotion of various types.

[0021] In addition, the above-mentioned culture is usually performed under aerobic conditions. Aerobic conditions mean the culture condition in the manufacture conditions of a dairy lactic acid bacteria beverage.

[0022] (2) It is Bifidobacterium breve ATCC which is well-known strain as lactobacillus bifidus faced and used for manufacturing the fermented milk product of this invention. 15700, Bifidobacterium longum ATCC15707, Bifidobacterium breve SBR 3212 (FARM P-11915), etc. can be mentioned.

[0023] (3) The above-mentioned Lacty toll is sugar-alcohol which the glucose radical of a lactose was returned and became a sorbitol radical, adds hydrogen to a lactose (reduction) and is manufactured. The addition method of hydrogen is applied to hardening of fats and oils for many years, and can be performed by the common use approach well learned as a process of margarine, shortening, etc.

[0024] Although a degree of sweetness is low (30 - 40% of sugar), the Lacty toll is the quality of

sweet taste without the peculiarity similar to sugar (cane sugar: sucrose), and that in a sugarless confectionery relation are used in Europe. [many] Moreover, it dissolves in water easily, and is easy to crystallize like sugar, there is no hygroscopicity at crystalline powder, and it is mentioned as a description on manufacture that the same treatment as sugar can be performed. Moreover, it has the following features as well as other sugar-alcohol (a corporation confectionery united engineering center, "confectionery business refer to fitness use technical series No.16" of new materials, and Heisei first year March).

[0025] ** It is hard to receive decomposition by the digestive enzyme, and is hardly absorbed by the small intestine (an energy value is the one half of 2 kcal/g and lactose 4 kcal/g.).

[0026] ** The blood sugar level hardly goes up.

[0027] ** It is difficulty carious.

[0028] moreover, Bifidobacterium whose Lacty toll is a lactic-acid-bacteria production bacillus it uses for Lactobacillus comparatively well -- having -- Bacteriodes Clostridium **** -- it is hard to be used. Therefore, the enteric-bacterium layer improvement effect equivalent to a lactose is reported ("BIFIZUSU refer to 9 volume 1 No." p19-26 1995).

[0029] However, although it becomes no nutrient of lactobacillus bifidus and utilization is carried out about Bifidobacterium BUREPE which is sample offering strain, utilization of the Lacty toll is not carried out about Bifidobacterium longum. For this reason, although it is not clear whether it is what the Lacty toll depends on what kind of device, a certain protective action is demonstrated only by coexisting with lactobacillus bifidus.

[0030] Therefore, what is necessary is just to make the Lacty toll exist in the ingesta containing lactobacillus bifidus. Therefore, although any stage before culture and after culture of the addition stage of the Lacty toll is free, in order to acquire the effectiveness of this invention certainly, adding in as early a phase as possible is desirable [after culture termination].

[0031] The Lacty toll addition in this invention changes with the classes, i.e., the acidity, and degrees of sweetness of ingesta. For example, in the case of a fermented milk product, it product 1L Hits and 0.015-1.7-mol 0.01-2 mols are desirably made into 0.015-0.8 mols still more desirably. In less than 0.01 mols, it is difficult to get in a survivability improvement effect, and, as for the use exceeding two mols, a survivability improvement effect falls.

[0032]

[Function and Effect of the Invention] The survivability improvement approach of the lactobacillus bifidus of this invention does so the following operation and effectiveness by adding the Lacty toll to a culture medium or a culture.

[0033] As the number of micro organisms in the ingesta (fermented milk product) obtained using these is shown in the after-mentioned example, there are few number-of-micro-organisms falls also after ten-day preservation.

[0034] That is, the bacterial number of survivals is stabilized in extent which can sufficiently be commercialized, achievement of the original purpose using lactobacillus bifidus is attained, it has the feeling of sweet taste which resembled sugar further, and the same feeling of sweet taste as sugar can be obtained easily.

[0035]

[The example of a trial, and an application] The example of the example of a trial and application which were performed in order to check hereafter the survivability improvement effect of the lactobacillus bifidus of the Lacty toll used for this invention explain this invention.

[0036] In addition, after diluting with Mitsuoka's diluent for anaerobioses (Mitsuoka: a clinical laboratory test, the 18th volume, the 1163rd page, 1974) gradually, the "number of micro organisms" in each example was applied to the front face of blood liver agar (BloodLiver Ager.BL agar) plate agar, it performed anaerobic culture with the steel-wool method, measured the colony count which appeared, and showed the value per sample 1mL for 37 degrees C and 72 hours. Moreover, "acidity" showed the acidity per 1g of samples by lactic-acid % with the mL number of 0.1-N sodium-hydroxide solutions taken to neutralize 9g of samples.

[0037] After pouring distributively 17% reduction skimmilk culture-medium containing <example 1 of trial> 0.2% yeast extract 200mL to a 300mL Erlenmeyer flask and giving a cotton plug, it is 95 degree-Cx30min. It sterilized on conditions. Then, it cools to 37 degrees C and is Bifidobacterium

breve. ATCC15700 and this SBR3212, *Bifidobacterium longum* The starter of ATCC15707 was inoculated 2% independently, and it carried out stationary culture each at 37 degrees C for 18 hours. The honeydew and the culture medium which contain the obtained culture by various sugar concentration were mixed at a rate of 1:1, and after saving for seven days at 5 degrees C, the number of micro organisms was measured.

[0038] A result is shown in Table 1 and drawing 1 -3. The sugar used in each experiment is sugar additive-free, the Lacty toll, a glucose, and a sucrose. In addition, each sugar-added culture immediately after mixing pH is 4.4 and the number of micro organisms is *Bifidobacterium breve*. ATCC15700 is 4.7×10^9 / mL, and this SBR3212. 4.5×10^9 / mL, *Bifidobacterium longum* ATCC(s) 15707 were 3.7×10^9 / mL.

[0039] From Table 1 and drawing 1 to *Bifidobacterium breve* In ATCC15700, the inclination for the bacterial number of survivals to become high compared with other sugar was suited also in any of 0.02-1.5-mol sugar addition concentration by the Lacty toll addition. For example, for the Lacty toll, 2.1×10^6 / mL, and a glucose were 1.4×10^3 / mL, and the sucrose of the bacterial number of survivals in each sugar-added culture in 0.6 mol addition] 6.6×10^4 / mL.

[0040] Moreover, this SBR3212, *Bifidobacterium longum* The inclination for the bacterial number of survivals to become high clearly also in any of 0.02-1.5-mol sugar addition concentration also by ATCC15707 compared with other sugar was suited. For example, the bacterial number of survivals in each sugar-added culture in 0.6-mol addition is *Bifidobacterium breve* SBR 3212. For the Lacty toll, 3.8×10^8 / mL, and a glucose were 1.33×10^6 / mL, and a sucrose] 1.68×10^8 / mL. Moreover, *Bifidobacterium longum* For the Lacty toll, 1.50×10^8 / mL, and a glucose were 9.1×10^6 / mL, and the sucrose of ATCC15707] 7.8×10^7 / mL.

[0041]

[Table 1]

使用菌株	糖 類	濃 度 (モ ル)						
		0	0.02	0.2	0.6	1	1.2	1.5
SBR3212	ラクチール	3.7×10^9	5.7×10^9	7.5×10^9	3.8×10^9	1.9×10^9	8.7×10^7	1.2×10^9
	スクロース	3.7×10^9	3.1×10^9	3.5×10^9	1.7×10^9	1.4×10^9	6.6×10^4	5.0×10^9
	グルコース	3.7×10^9	6.5×10^7	3.3×10^7	1.3×10^6	3.0×10^4	6.2×10^9	1.5×10^9
ATCC 15700	ラクチール	1.0×10^9	1.5×10^6	1.1×10^6	2.1×10^6	8.5×10^5	4.1×10^5	5.0×10^5
	スクロース	1.0×10^9	6.4×10^9	2.0×10^5	6.6×10^4	1.1×10^4	2.4×10^9	1.2×10^9
	グルコース	1.0×10^9	5.0×10^9	3.2×10^9	1.4×10^9	5.0×10^9	1.0	1.0
ATCC 15707	ラクチール	1.2×10^9	2.0×10^9	1.8×10^9	1.5×10^9	1.0×10^9	1.2×10^9	1.0×10^9
	スクロース	1.2×10^9	1.5×10^9	7.3×10^7	7.8×10^7	5.5×10^7	4.9×10^7	2.8×10^7
	グルコース	1.2×10^9	1.0×10^9	2.6×10^7	9.1×10^6	1.3×10^6	2.3×10^6	9.1×10^6

[0042] <Example 2 of trial> *Bifidobacterium breve* ATCC15700 and this SBR3212, *Bifidobacterium longum* After carrying out the harvest of ATCC15707 by the centrifugation after culture and washing it several times on the conditions of 37 degree-Cx 20 hours by the liquid medium for germ multiplication, fungus body suspension (OD 660 = 1.2) was prepared. ** which contains 0.6-mol various sugar independently pH After preparing the 0.1-mol acetic-acid buffer solution and mixing the 9mL(s) and the above-mentioned fungus body suspension 1mL, it saved at 5 degrees C. The bacterial number of survivals on the 3rd day of preservation, the 7th, and the 10th was measured.

[0043] It also sets to which *lactobacillus bifidus* so that clearly from the table 2-3 showing a result, and it is each pH. The highest thing of the bacterial number of survivals was the Lacty toll. Especially, by pH 4.5, it is remarkable and the result is shown in drawing 4 -6. In addition, the sugar used in the experiment of each drawing is sugar additive-free, a sucrose, and the Lacty toll.

[0044] It is *Bifidobacterium breve* under preservation so that clearly from drawing 4 -6. ATCC15700 and this SBR3212, *Bifidobacterium longum* The bacterial number of survivals of ATCC15707 of the reduction in the bacterial number of survivals is looser than the 3rd day of preservation as compared with a sugar additive-free case, when in a sugar additive-free case reduction in the bacterial number of survivals starts rapidly and adds a sucrose from the 3rd day of preservation. In the Lacty toll addition, compared with sucrose addition, there was a bacterial-number-of-survivals improvement

effect further.

[0045]

[Table 2]

使用菌株	酢酸緩衝液 のpH (0.1モル)	糖類	保存日数			
			0日	3日	7日	10日
ATCC15700	4.0	ラクチール	1.7×10^8	5.2×10^7	4.7×10^6	2.2×10^6
		スクロース	1.7×10^8	3.7×10^7	1.8×10^6	1.2×10^5
		糖無添加	1.7×10^8	2.2×10^7	1.0×10^6	4.5×10^4
	4.5	ラクチール	1.7×10^8	7.9×10^7	5.5×10^7	2.5×10^7
		スクロース	1.7×10^8	6.5×10^7	2.2×10^7	6.3×10^6
		糖無添加	1.7×10^8	4.4×10^7	1.1×10^7	1.6×10^6
	5.0	ラクチール	1.7×10^8	9.5×10^7	5.8×10^7	3.1×10^7
		スクロース	1.7×10^8	7.2×10^7	3.5×10^7	1.5×10^7
		糖無添加	1.7×10^8	5.0×10^7	2.2×10^7	9.5×10^6
SBR3212	4.0	ラクチール	1.2×10^8	9.2×10^7	5.8×10^7	3.3×10^7
		スクロース	1.2×10^8	5.1×10^7	3.3×10^7	4.6×10^6
		糖無添加	1.2×10^8	6.3×10^7	5.5×10^6	7.9×10^5
	4.5	ラクチール	1.2×10^8	1.3×10^8	1.1×10^8	8.3×10^7
		スクロース	1.2×10^8	6.5×10^7	3.7×10^7	1.5×10^7
		糖無添加	1.2×10^8	5.4×10^7	1.3×10^7	8.3×10^6
	5.0	ラクチール	1.2×10^8	1.2×10^8	1.1×10^8	1.1×10^8
		スクロース	1.2×10^8	1.2×10^8	6.5×10^7	3.3×10^7
		糖無添加	1.2×10^8	1.1×10^8	5.4×10^7	3.5×10^7

[0046]

[Table 3]

使用菌株	酢酸緩衝液 のpH (0.1モル)	糖類	保存日数			
			0日	3日	7日	10日
ATCC15707	4.0	ラクチール	4.2×10^7	2.1×10^7	6.3×10^6	2.1×10^6
		スクロース	4.2×10^7	1.8×10^7	3.1×10^6	1.3×10^5
		糖無添加	4.2×10^7	1.4×10^7	7.9×10^5	4.4×10^4
	4.5	ラクチール	4.2×10^7	3.1×10^7	1.3×10^7	7.2×10^6
		スクロース	4.2×10^7	2.0×10^7	3.2×10^6	3.7×10^5
		糖無添加	4.2×10^7	1.8×10^7	1.0×10^6	8.5×10^4
	5.0	ラクチール	4.2×10^7	3.5×10^7	1.3×10^7	8.3×10^7
		スクロース	4.2×10^7	1.8×10^7	5.3×10^6	1.2×10^6
		糖無添加	4.2×10^7	1.9×10^7	4.5×10^6	2.5×10^6

[0047] <Application 1> Bifidobacterium longum ATCC15707 was inoculated into 12% reduction skimmilk culture-medium 400mL containing 0.5% of yeast extracts 3%, it cultivated on the conditions of 37 degree-Cx 18 hours, and the starter was prepared. This starter was immediately inoculated into 17% reduction skimmilk culture-medium 10L containing 0.5% of yeast extracts 3%, and was cultivated on the conditions of 37 degree-Cx 18 hours. about the Lacty toll, fructose, and each glucose, 1:1 came out of the honeydew and the culture medium which are contained by each sugar concentration shown in Table 4 comparatively, and it mixed, it homogenized with the homogeneity machine, fermented milk drink 10L was prepared, it saved for seven days at 5 degrees C, and the bacterial number of survivals was measured. Preservation of the survival bacillus in a preservation product has been improved by adding the Lacty toll so that clearly from the table 4 showing a result.

[0048]

[Table 4]

糖	濃 度	乳酸酸度	生 菌 数 / m L	
			0 日	7 日
ラクチトール	0.2 モル	0.7%	5.3×10^9	1.1×10^9
フラクトース	0.3 モル			7.2×10^4
グルコース	0.3 モル			4.3×10^4
糖 無 添 加				2.8×10^6

[0049] 100L95 degrees-C x30min of < 17% entering-2> 0.2% yeast extract of applications reduction skimmilks It sterilized on conditions. Then, it cools to 37 degrees C and is Bifidobacterium breve SBR 3212. The starter was inoculated 3% and stationary culture was carried out at 37 degrees C for 18 hours. The Lacty toll mixed culture medium for the honeydew contained by the sugar concentration of 0.2 mols with a final product at a rate of 1:1, and prepared fermented milk drink 150L. immediately after product preparation, the lactobacillus bifidus of 4.5×10^9 / mL is contained - pH They were 4.7 and 0.7% of lactic-acid acidity. The bacterial numbers of survivals after saving this for seven days at 5 degrees C were 1.2×10^8 / mL.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] Bifidobacterium breve It is the graphical representation showing the relation of the bacterial number of survivals after preservation for the sugar concentration at the time of adding various saccharides to the culture of SBR3212, and seven days.

[Drawing 2] Similarly it is Bifidobacterium breve. It is the graphical representation showing the same relation to the culture of ATCC15700.

[Drawing 3] Similarly it is Bifidobacterium longum. It is the graphical representation showing the same relation to the culture of ATCC15707.

[Drawing 4] Each sugar is contained. Bifidobacterium breve in the 0.1-mol acetic-acid buffer solution of pH 4.5 It is the graphical representation showing the relation between the bacterial number of survivals of ATCC15700, and preservation days.

[Drawing 5] Similarly it is Bifidobacterium breve. It is the graphical representation showing the same relation to SBR3212.

[Drawing 6] Similarly it is Bifidobacterium longum. It is the graphical representation showing the same relation to ATCC15707.

[Translation done.]

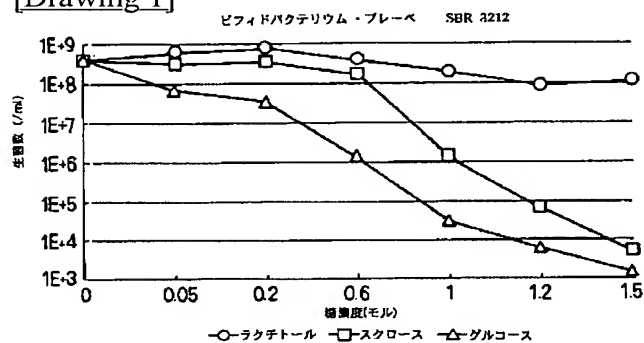
* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

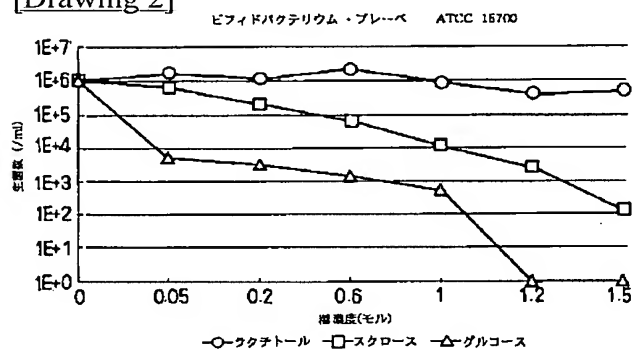
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

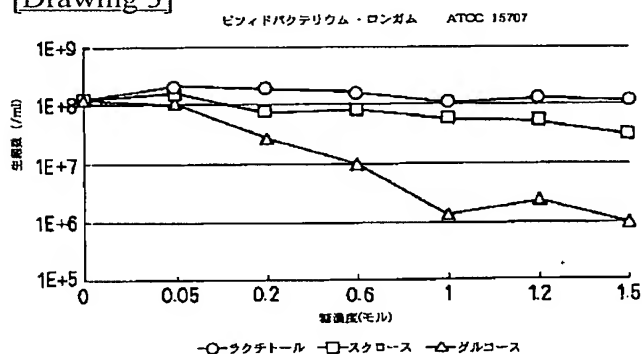
[Drawing 1]



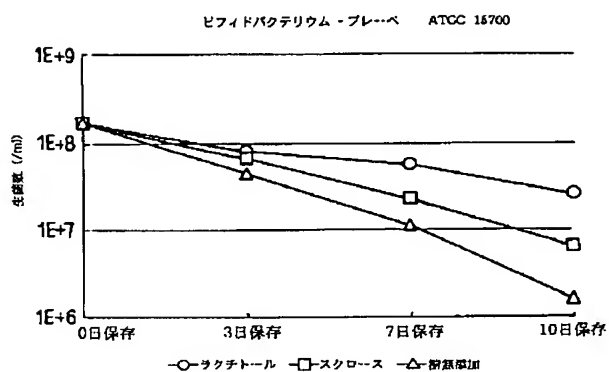
[Drawing 2]



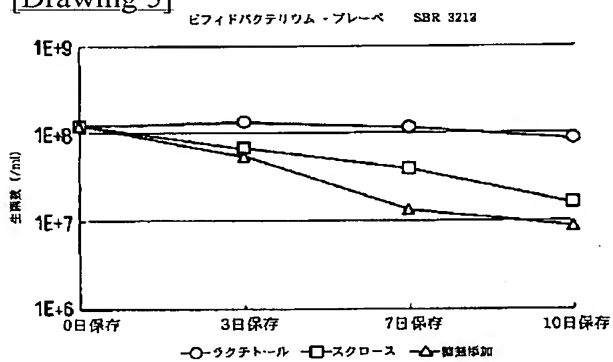
[Drawing 3]



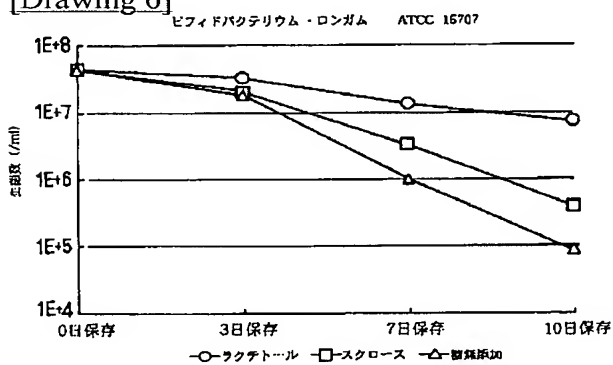
[Drawing 4]



[Drawing 5]



[Drawing 6]



[Translation done.]